

1. W2099-01

ION ADSORBENT

Patent number: JP9187646
Publication date: 1997-07-22
Inventor: MORI MOTOYA; TAKEUCHI TATSURO; USHIO KAZUMICHI
Applicant: TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD; SENJU PHARMA CO
Classification:
- international: **B01D39/20; B01J20/06; B01J43/00; C02F1/42; B01D39/20; B01J20/06; B01J43/00; C02F1/42; (IPC1-7): B01J20/06; B01D39/20; B01J43/00; C02F1/42**
- european:
Application number: JP19960045559 19960111
Priority number(s): JP19960045559 19960111

[Report a data error here](#)**Abstract of JP9187646**

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily, inexpensively and efficiently remove harmful metallic ions such as copper, lead, zinc, cadmium or anions such as phosphate ion, fluorine ion, arsenate ion from water containing the metallic ions or the anions at a relative low concentration. **SOLUTION:** The harmful metallic ions and the anions such as phosphate ion, fluorine ions are rapidly adsorbed and removed with this ion adsorbent by filtering the water containing the harmful metallic ions, phosphate ion, fluorine ion and the like with the ion adsorbent consisting of an ion adsorbent powder (1-500 μ average particle diameter) deposited three-dimensional netlike structural body containing at least one kind of hydrate ferrite of titanium, zirconium and tin to containing at least one kind of hydrate oxide of titanium, zirconium, tin and iron.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-187646

(43)公開日 平成9年(1997)7月22日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------------|--------|
| B 0 1 J 20/06 | | | B 0 1 J 20/06 | B |
| B 0 1 D 39/20 | | | B 0 1 D 39/20 | Z |
| B 0 1 J 43/00 | | | B 0 1 J 43/00 | Z |
| C 0 2 F 1/42 | | | C 0 2 F 1/42 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平8-45559 | (71)出願人 | 000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号 |
| (22)出願日 | 平成8年(1996)1月11日 | (71)出願人 | 000199175 千寿製薬株式会社 大阪府大阪市中央区平野町2丁目5番8号 |
| | | (72)発明者 | 毛利 元哉 大阪府吹田市山田南50番 B-101号 |
| | | (72)発明者 | 竹内 辰郎 滋賀県守山市三宅町60番地の38 |
| | | (72)発明者 | 牛尾 和道 兵庫県西宮市上大市1丁目6番13号 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 谷 良隆 |

(54)【発明の名称】 イオン吸着体

(57)【要約】

【課題】銅、鉛、亜鉛、カドミウムなどの有害金属イオンやリン酸イオン、フッ素イオン、硫酸イオンなどのアニオンを比較的低濃度で含む水から、それら金属イオンやアニオンを簡便、廉価且つ効率よく除去する方法がなかった。

【解決手段】有害金属イオンやリン酸イオン、フッ素イオンなどを含有する水を、チタン、ジルコニウムおよびスズの含水亜鉄酸塩の少なくとも1種を含有するか、さらにチタン、ジルコニウム、スズおよび鉄の水和酸化物の少なくとも1種を含有するイオン吸着剤付着三次元網目状構造体からなるイオン吸着体で濾過すると、それら有害金属イオンやリン酸イオン、フッ素イオンなどのアニオンがイオン吸着体に速やかに吸着除去される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】三次元網目状構造体にチタン、ジルコニウムおよびスズの含水亜鉄酸塩の少なくとも1種を含有するイオン吸着剤を結合剤で付着させたイオン吸着体。

【請求項2】イオン吸着剤がさらにチタン、ジルコニウム、スズおよび鉄の水和酸化物の少なくとも1種を含有する請求項1記載のイオン吸着体。

【請求項3】三次元網目状構造体が弾性構造体である請求項1記載のイオン吸着体。

【請求項4】三次元網目状構造体がポリウレタン製のものである請求項1記載のイオン吸着体。

【請求項5】イオン吸着剤が平均粒径が1～500 μ の粉末である請求項1記載のイオン吸着体。

【請求項6】イオン吸着剤の付着量がフィルター1000 cm^3 当り5～500gである請求項1記載のイオン吸着体。

【請求項7】結合剤がポリアクリル酸系樹脂またはポリウレタン系樹脂である請求項1記載のイオン吸着体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン、特に水中の有害イオンを簡便且つ効率よく吸着する吸着体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年水質汚染は悪化の一途を辿っており、生活排水、工業排水からの銅、鉛、亜鉛、カドミウムなどの有害金属イオンやリン酸イオン、フッ素イオンなどの陰イオンの除去は早急に解決しなければならない社会問題である。しかし水は多くの化合物、特に塩類の良溶媒であるので、一旦水に溶け込んだ化合物やイオンを水溶液から分離除去するのは容易なことではない。水中の有害金属イオン、たとえば銅イオンを含む水溶液から銅を分離除去する方法として、特開昭51-68428号や特開昭52-26366号など、銅よりイオン化傾向の大きいアルミニウムのような金属を用いて銅イオンを金属銅として回収する方法なども提案されているが、銅イオン濃度が10ppm以下といった低濃度で含まれている水溶液から銅を回収することは難しい。一方、富栄養化現象の原因物質の一つであるリン酸イオンの除去法としては、リン酸イオンを含む排水にカルシウムやアルミニウムなどの金属イオンを含む化学薬品を添加し、リン酸イオンを難溶性のリン酸塩として除去する、いわゆる凝集沈澱法がある。しかしながら、この方法では大量のスラッジが生成するため、二次公害をひきおこす虞れもあり、かならずしも満足しうる方法とは言えない。ところで、酸化チタン、酸化ジルコニウムや酸化スズの水和物は、イオン交換体としての性質を有しており、たとえば、酸性溶液中ではH⁺イオンを固定してアニオン交換体となり、リン酸イオン、フッ素イオン、硫酸イオン、塩素イオン、ヒ酸イオン、亜ヒ酸イオン、ク

ロム酸イオン、モリブデン酸イオンなどを吸着することが知られており、また、アルカリ性溶液中では、OH⁻イオンを固定し、カチオン交換体として作用することも知られている。これらの酸化金属水和物のイオン交換性に着目するとともに、吸着剤としての強度を向上させるため、チタン、ジルコニウムあるいはスズの含水亜鉄酸塩を不飽和ポリエステル樹脂またはポリウレタン樹脂と混合し、これを硬化させた吸着剤が提案されている（特開昭56-118734号、特開昭57-50543号）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの金属含水亜鉄酸塩を粉末のままカラム等に充填して使用すれば圧損が大きく、また目詰りの原因となり、さらにイオン吸着後の処理、たとえば吸着剤の汚過、分離、再生などに多大の時間、労力、費用を費やすことになる。また金属含水亜硫酸塩の粉末を樹脂に混合して成形した吸着剤は金属含水亜鉄酸塩本来のイオン交換能が充分には発揮されず、吸着速度も遅くなると云った欠点があり、いずれもイオン除去効率、簡便さの観点から問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、チタン、ジルコニウムまたはスズの含水亜鉄酸塩またはそれとチタン、ジルコニウム、スズまたは鉄の水和物の混合物をイオン吸着剤として用い、簡便且つ効率的に水中のイオン、特に銅、鉛、亜鉛、カドミウムなどの有害金属イオンやリン酸イオン、フッ素イオン、砒酸イオン、亜砒酸イオン、クロム酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオンなどのアニオンを除去しうる技術について鋭意研究を重ねた結果、これらの吸着剤を適当な結合剤を用いて三次元網目状構造体に付着させたイオン吸着体が従来技術の課題を一掃しうることを知見し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

- 1) 三次元網目状構造体にチタン、ジルコニウムおよびスズの含水亜鉄酸塩の少なくとも1種を含有するイオン吸着剤を結合剤で付着させたイオン吸着体、
- 2) イオン吸着剤がさらにチタン、ジルコニウム、スズおよび鉄の水和酸化物の少なくとも1種を含有する前記1)記載のイオン吸着体、
- 3) 三次元網目状構造体が弾性構造体である前記1)記載のイオン吸着体、
- 4) 三次元網目状構造体が、ポリウレタン製のものである前記1)記載のイオン吸着体、
- 5) イオン吸着剤が平均粒径が1～500 μ の粉末である前記1)記載のイオン吸着体、
- 6) イオン吸着剤の付着量がフィルター1000 cm^3 当り5～500gである前記1)記載のイオン吸着体、
- 7) 結合剤がポリアクリル酸系樹脂またはポリウレタン系樹脂である前記1)記載のイオン吸着体、である。

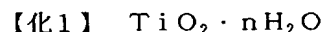
【0005】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる三次元網目状構造体は、いわゆる「へちまたわし」様の三次元の骨格組織からなる構造体である。材質としては、たとえばポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂、天然または合成ゴム、金属フォーム、金属ハニカム、セラミックフォーム、セラミックハニカム、軽石などの無機物、へちまなどの植物由来のものなどが挙げられるが、フィルターなどとして使うには弾性構造体であることが好ましい。特に本発明の目的に適うものは、軟質ポリウレタンフォームを加水分解してセルの膜壁を溶解し、三次元網目状の骨格を残した空隙率の大なる構造体である。本発明の三次元網目状構造体における骨格組成内の空隙の大きさは、セルが1インチに通常5〜80個、好ましくは8〜60個、さらに好ましくは10〜40個存在する程度のものである。この構造体をフィルターとして使用する場合、構造体の厚みは、単位時間に接触させるイオンを含む水の量にもよるが、通常5mm〜50cm、好ましくは1cm〜30cmである。構造体がシート状である場合は、濾過装置のフィルター収容面積の広さに合わせて切断し、必要により複数枚を重ねて使用すればよい。本発明の吸着剤を製造するのに用いられるチタン、ジルコニウムおよびスズの含水亜鉄酸塩の少なくとも1種またはそれとチタン、ジルコニウム、スズおよび鉄の水和酸化物の少なくとも1種との混合物とは、たとえばつぎのような方法により製造されるものである。チタン、ジルコニウムおよびスズの少なくとも1種の金属塩を溶解して調製した金属イオンを含有する溶液に、この溶液に含まれる金属イオンに対して、約0.2〜1.1倍モルに相当する第1鉄塩を加えた後、アルカリを加え、液のpHを約6以上、好ましくは約7〜12に保持する。この後、必要ならば溶液の温度を約30〜100℃にした後、たとえば空気、酸素ガスまたはオゾンなどの酸化性ガスを吹き込むか、あるいは過酸化水素水などの酸化剤を加え、含水亜鉄酸塩の沈澱を生成させる。生じた沈澱を濾別し、水洗した後乾燥する。乾燥は風乾するかもしくは約150℃以下、好ましくは約90℃以下で約1〜20時間程度乾燥する。乾燥後の含水率は、約6〜30重量%の範囲内に入ることが好ましい。

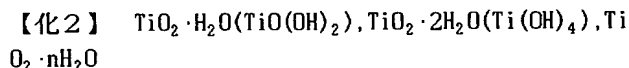
【0006】このようにして、チタン、ジルコニウムおよびスズの含水亜鉄酸塩の少なくとも1種またはそれとチタン、ジルコニウム、スズおよび鉄の水和酸化物の少なくとも1種との混合物が得られる。更に具体的に説明すると、チタン、ジルコニウムおよびスズの含水亜鉄酸塩の少なくとも1種またはそれと鉄の水和酸化物の混合物は、前述の方法においてチタン、ジルコニウムおよびスズの少なくとも1種の金属塩を溶解して調製した金属イオンを含有する溶液に、この溶液に含まれる金属イオンに対して約2〜1.1倍モルに相当する第1鉄塩を

加える以外は前述の方法と同様にして製造される。ここで鉄の水和酸化物とは、たとえば FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などの鉄の酸化物の水和物（一水塩、二水塩、三水塩、四水塩など）を表わす。含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物との割合は、含水亜鉄酸塩含量が約24〜100重量%となる量である。

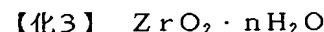
【0007】チタン、ジルコニウムおよびスズの含水亜鉄酸塩の少なくとも1種とチタン、ジルコニウムおよびスズの水和酸化物の少なくとも1種との混合物は、前述の方法においてチタン、ジルコニウムおよびスズの少なくとも1種の金属塩を溶解して調製した金属イオンを含有する溶液に、この溶液に含まれる金属イオンに対して約0.2倍モル以上、約2倍モル未満の範囲で第1鉄塩を加える以外は前述の方法と同様にして製造される。この場合、含水亜鉄酸塩含量は、約20重量%以上、100重量%未満の範囲である。ここで、チタンの水和酸化物とは、一般式



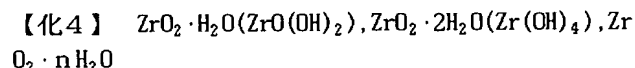
（式中、 n は0.5〜2.0の数である。）で表されるものである。具体的には、たとえば



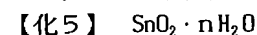
（式中、 n は1.5〜2.0の数である。）などがあげられる。ジルコニウムの水和酸化物とは一般式



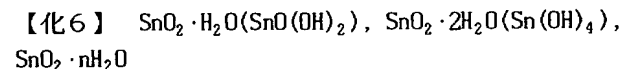
（式中、 n は0.5〜2.0の数である。）で表されるものである。具体的には、たとえば



（式中、 n は1.5〜2.0の数である。）などがあげられる。スズの水和物とは、一般式



（式中、 n は0.5〜2.0の数である。）で表されるものである。具体的には、例えば



（式中、 n は1.5〜2.0の数である。）などがあげられる。前述の製造法において用いられるチタン、ジルコニウムあるいはスズの金属塩としては、たとえば四塩化チタン(TiCl_4)、硫酸チタン($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸チタニル($\text{TiO}(\text{SO}_4)$)、オキシ塩化ジルコニウム($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、四塩化ジルコニウム(ZrCl_4)、硝酸ジルコニウム($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸ジルコニウム($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酢酸ジルコニウム($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$)、四塩化スズ(SnCl_4)、硝酸スズ($\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$)、硫酸スズ($\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$)などがあげられる。これらの金属塩は通常、約0.05〜2.0モルの溶液状態で用いられる。

【0008】第一鉄塩としては、たとえば硫酸第一鉄

($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硝酸第一鉄($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化第一鉄(FeCl_2)などがあげられる。これらの第一鉄塩は通常、固形物で加えられるが、溶液状で加えてもよい。アルカリとしては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、炭酸ナトリウムなどがあげられる。これらは、通常約5〜20重量%の水溶液で用いられる。酸化性ガスを吹き込む場合、その時間は、酸化性ガスの種類などによって異なるが、通常約1〜3時間程度である。酸化剤としては、たとえば過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウムなどが用いられる。含水亜鉄酸塩またはそれと水和酸化物との混合物の形状は如何なるものでもよいが、平均粒径が約1〜500 μ 以下のもの特に、2〜250 μ のものが、後述する樹脂との混合操作や吸着性能などの点で好ましい。このようにして得られた吸着剤の顆粒または粉末の三次元網目状構造体への付着量は、構造体のセルの大きさ、空隙率等によっても異なるが、構造体1000 cm^3 当たり通常5〜500g、好ましくは8〜400g、さらに好ましくは10〜300gである。

【0009】吸着剤の顆粒または粉末を三次元網目状構造体に付着させる結合剤は、水に接触する状態においても吸着剤の顆粒または粉末を三次元網目状構造体の骨格に強固に付着せしめ、自らは分解、溶解などの現象を起こし難いような性質のものが選ばれる。この結合剤としては、天然、合成のいずれでもよく、合成結合剤としては、熱可塑性、熱硬化性エラストマーのいずれでもよい。またその形態としては、エマルジョン、粉末、溶液の区別を問わず、個々の場合に応じてこれら任意の結合剤の中から適宜に選択使用すればよい。なお、エマルジョンないしは溶液状のものは粉末のものに比べて通気性、通液性のすぐれた構造体を与えるので、たとえば濾過材等の目的で用いる構造体を得ようとする場合にはエマルジョンあるいは溶液状のものを使用するのがよい。エマルジョンないし溶液の濃度は効果的に接着がなされないかぎりいくらでもよいが、たとえば構造体を濾過材等として用いる場合、あまり濃度が高すぎると孔を塞ぎ通水性がわるくなり、また少なすぎると接着が十分におこなわれないので、普通約5〜70%程度のものが使用される。これら結合剤の具体例としては、たとえばカゼイン、血漿、アルブミン、獣膠、魚膠、デンブアン、セラック、松脂、ケイ酸ソーダ、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリハロゲン化ビニル系樹脂、硝酸セルローズ、アスファルト、飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、フェノールレゾルシン系樹脂、ビニルピリジン系樹脂、エポキシ系樹脂、エポキシフェノール系樹脂、ポリ尿素系樹脂、メラミン系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、天然ゴム、再生ゴム、スチレン−ブタジエン系ゴム、ネオプレン系ゴム、ニトリルゴム、シリコン

等が挙げられるが、好適な例としては、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。これらは一種のみでもまた二種以上を併用してもよい。この結合剤を用いて吸着剤を構造体に付着させる方法としては、構造体に結合剤を含浸法、滴下法、スプレー法などにより付着させ、ついでこれに吸着剤を付着させるか、結合剤と吸着剤とを同時に構造体に付着させるか、あるいは、あらかじめ結合剤と吸着剤をよく混合した後、構造体に付着させる方法などが挙げられる。これらの具体的な操作法としては、たとえばエマルジョンないしは溶液状の結合剤を構造体骨格の表面に塗布、滴下ないしは、噴霧し、ついで吸着剤を散布して適当に加熱固着させる方法、エマルジョンないしは溶液状の結合剤中に構造体を浸漬後その表面に吸着剤を散布し加熱固着させる方法、吸着剤を結合剤溶液中に分散させ、これを構造体に塗布、滴下、噴霧するかあるいはこの分散液中に構造体を浸漬し、ついでこれを乾燥する方法（この方法では、吸着剤は水または溶剤を潤材として使用し表面を潤した状態で使用してもよい。）、粉末状結合剤を構造体に散布し若干加熱して面上に付着させた後、吸着剤を散布して加熱する方法等が挙げられる。また、これら結合剤と共に、各種の分散剤あるいは増粘剤を適宜使用すれば、分散系の安定性が増し網目状構造体への均一な吸着剤の添加が容易になる。

【0010】これらの結合剤に配合される吸着剤の比率は、通常5〜80重量%、好ましくは10〜70重量%、さらに好ましくは20〜60重量%である。また吸着剤の三次元網目状構造体への付着量の調整は、吸着剤の顆粒または粉末を含有する結合剤中の吸着剤の濃度と、その結合剤の構造体への含浸量により調節できるが、構造体が弾性体である場合は吸着剤含有結合剤液を含浸させた構造体を一定の間隙を有する2個のローラー間を通過させて液を絞り、含浸量を調節することにより容易に行うことができる。結合剤液含浸構造体の乾燥は、自然乾燥でも強制乾燥でもよく、合成樹脂エマルジョンを使用した場合は、45℃以上の温度で8時間以上、通常75℃で2時間程度乾燥するとエマルジョンは完全に硬化し、吸着剤の顆粒または粉末は強固に構造体の骨格に付着する。

【0011】

【実施例】以下実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

A. 吸着剤粉末の製造

A-1 チタン含水亜鉄酸塩粉末の製造

四塩化チタンの0.15モル水溶液を1リットル調製する。この溶液中にはチタンとして7.2gの金属イオンが含まれている。この水溶液中へ硫酸第一鉄結晶($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を84g添加し、攪拌しながら溶解する。この量は第一鉄イオンとして0.3モルに相当する。つぎ

に、この水溶液に15重量%の水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら滴下してゆくと青緑色の沈澱を生じる。水溶液のpHが10になるまで滴下を続ける。つぎにこの水溶液を60～70℃に加温しながら10リットル/時の流量で空気を吹き込む。空気の吹き込みを続けると水溶液のpHが低下するので、この場合は15重量%の水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを10に保つ。約2時間空気を吹き込み、黒色のチタンの含水亜鉄酸塩沈澱を生成させる。つぎに、この黒色沈澱物を吸引濾別し、脱イオン水で濾液が中性となるまで洗浄した後70℃以下で乾燥する。これを乳鉢にて120μ以下に粉碎してチタンの含水亜鉄酸塩粉末とする。

【0012】A-2 ジルコニウム含水亜鉄酸塩粉末の製造

硫酸ジルコニウムの0.15モル水溶液を1リットル調製する。この溶液中にはジルコニウムとして13.7gの金属イオンが含まれている。この水溶液中へ硫酸第一鉄結晶($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)84.0gを添加し、攪拌しながら溶解する。この量は鉄イオンとして0.3モルに相当する。つぎにこの水溶液に15重量%の水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら液のpHが10になるまで滴下すると青緑色の沈澱が生じる。つぎに、この水溶液を50～80℃に加温しながら10リットル/時の流量で空気を吹き込む。空気吹き込みを続けると水溶液のpHが低下するので、この場合は、15重量%の水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを9.5～10に保持する。pHの低下が認められなくなるまで空気の吹き込みを続けると黒色のジルコニウムの含水亜鉄酸塩沈澱が生

成する。つぎに、この黒色沈澱物を吸引濾別し、脱イオン水で濾液が中性となるまで洗浄した後、70℃以下で乾燥する。これを乳鉢で120μ以下に粉碎してジルコニウムの含水亜鉄酸塩粉末とする。

【0013】A-3 ジルコニウム含水亜鉄酸塩と鉄水和酸化物混合物粉末の製造

オキシ塩化ジルコニウムの0.05モル水溶液を1リットル調製する。この溶液中にはジルコニウムとして4.55gの金属イオンが含まれている。この水溶液中へ硫酸第一鉄結晶($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)153gを添加し、攪拌しながら溶解する。この量は鉄イオンとして0.55モルに相当する。つぎに、この水溶液に15重量%の水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら液のpHが9.5になるまで滴下すると、青緑色の沈澱を生じる。つぎに、この水溶液を40～70℃に加温しながら10リットル/時の流量で空気を吹き込む。空気の吹き込みを続けると、水溶液のpHが低下するのでこの時は、15重量%の水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを10に保持する。pHの低下が認められなくなるまで空気の吹き込みを続けると、黒色のジルコニウムの含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物との混合物の沈澱が生成する。このものはジルコニウムの含水亜鉄酸塩を約27重量%含有している。以下、A-1と同様の方法で処理して吸着剤粉末を得た。

【0014】B. 吸着剤粉末含有結合剤液の調製
次の組成からなる混合物をミキサーで充分に攪拌してペースト状の水性エマルジョンを得た。

【表1】

| 水性エマルジョンの成分 | B-1 | B-2 | B-3 |
|----------------------|------|------|------|
| A-1の吸着剤粉末 | 28.9 | | |
| A-2の吸着剤粉末 | | 28.9 | |
| A-3の吸着剤粉末 | | | 28.9 |
| ポリアクリル酸アルキル共重合体(結合剤) | 9.6 | 9.6 | 9.6 |
| ポリアクリル酸ナトリウム(分散剤) | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| ポリアクリル酸アンモニウム(増粘剤) | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 水 | 59.7 | 59.7 | 59.7 |
| 計 | 100 | 100 | 100 |

(数字は重量%)

【0015】C. 吸着剤粉末を付着させた三次元網目状構造イオン吸着体の製造

セル数13個/インチ、密度31.7kg/m³、硬度2.0kg、引張強さ1.25kg/cm²、伸び95%、引き裂き強度1.10kg/cm、圧縮残留歪2.5%の物性を有するポリエーテルポリウレタン製三次元網目状構造体を2.0×33.0×10.0cm³の大きさに切断した。この構造体に前記A.で調製した3種類の水性エマルジョンB-1、B-2、B-3をそれぞれ上面から滴下して含浸させ、対向する2個のローラー間を通過させて、95gの水性エマルジョンを含浸する構造体を得た。これ

らの構造体を75℃、24時間乾燥して、それぞれ吸着剤26.5gが付着したイオン吸着体C-1、C-2、C-3を製造した。

【0016】実験例1

銅イオン吸着試験

試験方法

1ppmの銅イオンを含む精製水(以下、淡水と略する。)および1ppmの銅イオンを含む人工海水(以下、海水と略する。)各100mlずつにC-1、C-2およびC-3のイオン吸着体を1cm³ずつ入れ、4日間25±2℃で振盪し、各溶液の銅イオン濃度を経時的に測

定した。なお、各銅イオン溶液は硫酸銅を用いて調製した。試験結果を〔表2〕および〔表3〕に示す。

【表2】

淡水中における銅イオン濃度変化

| 時 間 | 無添加 | C-1 | C-2 | C-3 |
|------|------|------|------|------|
| 0時間 | 1.00 | 1.03 | 1.04 | 1.04 |
| 2時間 | 1.08 | 0.10 | 0.07 | 0.15 |
| 4時間 | 1.02 | 0.07 | 0.05 | 0.10 |
| 8時間 | 1.01 | 0.04 | 0.03 | 0.05 |
| 24時間 | 0.99 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 48時間 | 0.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 96時間 | 0.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

単位 ppm

【0017】

【表3】

海水中における銅イオン濃度変化

| 時 間 | 無添加 | C-1 | C-2 | C-3 |
|------|------|------|------|------|
| 0時間 | 1.00 | 1.02 | 1.04 | 1.03 |
| 2時間 | 1.04 | 0.09 | 0.06 | 0.13 |
| 4時間 | 1.00 | 0.05 | 0.03 | 0.08 |
| 8時間 | 1.01 | 0.02 | 0.02 | 0.04 |
| 24時間 | 1.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 48時間 | 0.97 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 96時間 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

単位 ppm

〔表2〕及び〔表3〕に示すように淡水、海水ともにC-1、C-2およびC-3のものは2時間で銅イオン濃度が0.2ppm以下になったのに対して、無添加のものは銅イオン濃度に殆ど変化はなかった。

【0018】実験例2

リン酸イオン吸着試験

試験方法

1ppmのリン酸イオンを含む淡水100mlずつにC-2のイオン吸着体を1cm³入れ、4日間25±2℃で振盪し、溶液のリン酸イオン濃度を経時的に測定した。なお、リン酸イオン溶液はリン酸二水素カリウムを用いて調製した。試験結果を〔表4〕に示す。

【表4】

淡水中におけるリン酸イオン濃度変化

| 時 間 | 無添加 | C-2 |
|------|------|------|
| 0時間 | 1.02 | 1.01 |
| 2時間 | 1.05 | 1.00 |
| 4時間 | 1.01 | 1.00 |
| 8時間 | 1.01 | 0.93 |
| 24時間 | 1.02 | 0.80 |
| 48時間 | 1.00 | 0.51 |
| 96時間 | 1.00 | 0.33 |

単位 ppm

〔表4〕に示すように、淡水においてもC-2のイオン吸着体のリン酸イオン吸着が認められ、徐々にリン酸イオンを吸着することがわかった。

【0019】実験例3

60×40×37cm³の魚飼育槽に50リットルの人工海水を入れ、銅イオン濃度が2.0ppmとなるように硫酸銅を溶かし込んだ。この人工海水を25℃で8時間放置した後、上部の濾過器に実施例1.Cで得られたC-2のイオン吸着体1枚を載置し、24時間に亘って毎分約10リットルの速度で人工海水をポンプで濾過器に注ぎ込んだ。その結果当初2.0ppmであった銅イオンは0.1ppm以下に減少した。同じ要領でC-1およびC-3のフィルターについても実験を行い、同様の結果を得た。

【0020】

【発明の効果】このようにして得られる本発明のイオン吸着体は、各種の陰イオンや陽イオンの吸着剤として用いることができるが、特に陰イオンの吸着に関しては酸性溶液中からリン酸イオン系を選択的に吸着するのでリン酸イオン系の吸着剤として使用することができる。更に本発明のイオン吸着体は、吸着操作をおこなった後アルカリ液でリン酸イオンなどの陰イオンを容易に脱離することができ、繰り返し使用が可能である。また、本発明のイオン吸着体の中でも、ポリウレタン製弾性構造体を用いたイオン吸着体は、機械的強度にすぐれており、苛酷な使用条件にも耐え、酸やアルカリなどの耐薬品性にもすぐれているので、繰り返し脱離や吸着をおこなっても劣化することが少なく、長時間の繰り返し使用が可能である。さらに含水亜鉄酸塩は、安定な化合物の結晶格子を形成しており、添加された第一鉄塩で構成される格子の鉄原子の占めるべき位置にチタン、ジルコニウムあるいは、スズ原子が入り込み、固溶体を形成していると推定されるので、これらの金属は安定で、溶出し難いという利点もある。イオン吸着体がシート状である場合、イオン含有水と吸着剤との接触面積はシートの枚数を増減することにより容易に調節することができる。三次元網目状構造体は空隙率の大なる多孔体であるので、イオン吸着体をフィルターとして用いても目詰まりすることが少ない。本発明のイオン吸着体は、使用が簡便でしかも処理水との接触面積が大きくイオン除去効果に優

れているので、たとえば、観賞魚飼育槽内の飼育水中の各種イオンの除去、特に魚の白点病の銅イオンによる治療後の銅イオンの除去や上水道のカルキ抜き、さらには

生活排水、工業排水中の銅、鉛、亜鉛、カドミウムなどの有害金属イオンや、富栄養化現象の原因となるリン酸イオン等の除去に至るまで幅広い用途を有している。